

Выводы

Нефтеполимерные смолы являются эффективным связующим в производстве твердых плит, которые позволяют, кроме придания плитам требуемых гидрофобных свойств, повысить их механическую прочность.

Учитывая наличие большой сырьевой базы для получения НПС термической полимеризации и ее низкую стоимость (140 руб. за тонну), можно ожидать, что использование ее для проклейки ДВП взамен парафина, альбумина и фенолоформальдегидных смол, применяющихся в настоящее время для проклейки плит, даст значительный экономический эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Забродкин А. Г. Фенолоформальдегидная смола марки А для производства древесных плит.— Плиты и фанера, 1975, № 7.
2. Титарева Л. С., Юферов А. М., Ветошкин Н. Г., Сперанская А. А. Малофенольные связующие в производстве древесноволокнистых плит.— Плиты и фанера, 1976, № 20.
3. Сухая Т. В., Грушенко М. М., Снопков В. Б. и др. Производство древесноволокнистых плит мокрым способом из древесины лиственных пород.— Плиты и фанера, 1977, № 5.
4. Мирецкий В. Ю., Стрелков В. П. Связующие в производстве ДВП сухим способом.— М., 1976.
5. Пузырев С. А., Кречетова С. П., Варшавер Е. М. Нефтеполимерные смолы для проклейки бумаги.— Бумажная промышленность, 1976, № 3.

УДК 674.815-41

А. А. ЛЕОНОВИЧ

(Лесотехническая академия
имени С. М. Кирова)

В. Ф. КИСЕЛЕВ

(Специальная научно-исследовательская
лаборатория ВНИИПротивопожарной обороны)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНТИПИРЕНОМ КМ

При модификации древесных плит мало внимания уделяется такой важной характеристике, как горючесть материала. Ограниченность испытаний при разработке огнезащищенных плит приво-

дит к неоптимальным рецептурным и технологическим рекомендациям.

В Лесотехнической академии разработан антипирен КМ, предназначенный для различных древесных материалов [1]. Для широкого класса древесных материалов, содержащих термореактивные связующие, более эффективной оказалась модификация этого антипирена галогенидами аммония, которые являются хорошими антипиренами для мочевино- и фенолоформальдегидных смол и одновременно проявляют синергическое действие в огнезащитной системе «фосфор — азот» [2]. В настоящей статье приведены результаты исследования основных характеристик горючести древесноволокнистых плит, модифицированных указанным антипиреном.

Антипирен готовили конденсацией ортофосфорной кислоты и мочевины при температуре 135°C в мольном соотношении 1 : 1,5. После охлаждения до 60°C в продукт конденсации добавляли 1 моль свободной мочевины, хлорид аммония 7,5 масс.% и разбавляли водой до 50%-ной концентрации. Раствор путем воздушного распыления вводили в древесные волокна и прессовали твердые огнезащищенные древесноволокнистые плиты по сухому способу (О-ДВП-Т). Для получения огнезащищенных древесноволокнистых плит дифференцированной плотности (О-ДВП-ДП) перед формированием в массу вводили вспенивающую композицию на основе фенолоформальдегидной смолы в количестве 7,2 масс.% [3]. Температура прессования 180°C, продолжительность 1 мин/мм толщины готовой продукции.

Испытания образцов в огневой трубе и методом калориметрии производили по ГОСТ 17088—71 «Пластмассы. Методы определения горючести». Испытания в керамическом коробе — по ГОСТ 16363—76 «Древесина. Методы испытания огнезащитных свойств покрытий и пропиток». Индекс распространения пламени определяли по методике [4].

Первоначально антипирен был испытан в качестве огнезащитной пропитки для древесных материалов. Образцы из заболони сосны, пропитанные способом вымачивания до привеса 8%, считая на сухое вещество, испытывали в керамическом коробе. Потеря массы составила 6—7%. Обработанная антипиреном древесина относится к трудногорючей. Антипирен, благодаря низкой вязкости и высокой концентрации, пригоден для огнезащиты древесных материалов путем пропитки.

В табл. 1 приведены стандартные характеристики плит и результаты испытания в огневой трубе. В качестве контроля взяты древесноволокнистые плиты Шекснинского завода ДВП, изготовленные по сухому способу (ДВП-ШЗ) и плиты производственного мебельного объединения «Невская Дубровка» (ДВП-НД), изготовленные по мокрому способу.

Огнезащищенные плиты имеют высокую относительную прочность, при испытании в огневой трубе самостоятельное горение не превышает 5 с. Критериальным параметром в ряде случаев является склонность материала к распространению пламени по поверхности.

Таблица 1

Характеристика древесноволокнистых плит

| Характеристика | Вид плит | | | |
|---|----------|--------|----------|---------|
| | ДВП-ШЗ | ДВП-ДК | О-ДВП-ДП | О-ДВП-Т |
| Содержание КМ | | | | |
| по массе | — | — | 20,3 | 22,2 |
| по фосфору, отнесенному к древесному волокну | — | — | 3,5 | 3,5 |
| Толщина, мм | 7,0 | 3,2 | 10,5 | 3,2 |
| Плотность, кг/м³ | 835 | 1020 | 624 | 1090 |
| Разрушающее напряжение при изгибе, МПа | 40,2 | 42,0 | 28,5 | 48 |
| Водопоглощение, % | 17,9 | 24 | 29,7 | 28 |
| Набухание, % | 11,6 | 16 | 13,9 | 19 |
| Потери массы при испытании в огневой трубе, % | 85 | 82 | 8,0 | 10,3 |

Соответствующие испытания проводили на образцах размером 140×320 мм. На верхний край образца воздействует тепловой поток и пламя газовой горелки. Фиксировали начальную температуру T_0 , время воспламенения τ_b , время прохождения фронтом пламени участков поверхности τ_i , расстояние распространения пламени l , максимальную температуру отходящих газов T_{max} и время ее достижения τ_{max} . Индекс распространения пламени

$$I = \left[0,48 \frac{\Delta T \Delta \tau}{\tau_b} \left(1 + 0,2l \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} \right) \right]^{1/2},$$

где $\Delta T = T_{max} - T_0$, $\Delta \tau = \tau_{max} - \tau_b$.

Из полученных и рассчитанных значений, приведенных ниже, следует, что плиты без огнезащитной обработки являются горючим материалом. Они сгорают полностью. Более плотные ДВП-ДК воспламеняются несколько позже. Меньшее значение T_{max} связано с меньшей массой образцов. В целом различие между обоими видами плит наблюдается в пользу более плотных. Однако, как ДВП-ДК, так и ДВП-ШЗ очень быстро распространяют пламя по поверхности (граничное значение $I \geq 45$). О-ДВП-ДП — медленно (граничное значение $I \leq 20$), а твердые

О-ДВП практически не распространяют пламя. Из полученных данных следует вывод о существенном влиянии плотности материала на его горючесть.

Усредненные результаты испытаний по определению индекса распространения пламени

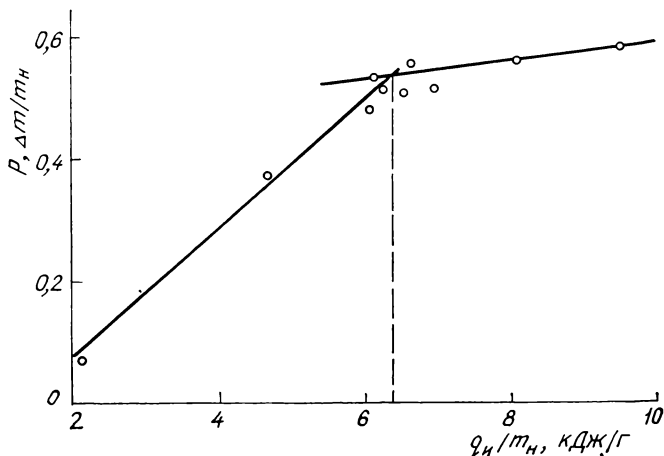
| Плиты | τ_b , с | l , мм | T_{max} , °C | τ_{max} , с | I |
|----------|--------------|----------|----------------|------------------|-------|
| ДВП-ШЗ | 40 | 300 | 323 | 275 | 136,9 |
| ДВП-ДК | 44 | 300 | 272 | 215 | 76,7 |
| О-ДВП-ДП | 67 | 90 | 176 | 88 | 9,0 |
| О-ДВП-Т | — | — | 174 | 160 | 0—2 |

Менее однозначны данные по потерям массы при испытании огнезащищенных плит в огневой трубе (см. табл. 1). Поскольку стандартный источник зажигания воздействует на образцы различной массы, то О-ДВП-ДП, несмотря на несколько большую горючесть по сравнению с О-ДВП, характеризуется меньшим значением Δm , выраженной в процентах. Абсолютное же количество выгоревшей массы составляет в первом случае 2,75 г, а для О-ДВП-Т — 1,86 г. Из сопоставления этих данных с результатами определения I следует, что метод огневой трубы нельзя использовать для установления зависимости горючести от расхода антипирена при переменных параметрах плит, особенно толщины и плотности.

Как известно, окончательная оценка горючести древесных плит должна производиться методом калориметрии. При испытаниях выявляют максимальное отношение теплового эффекта образца к теплу источника зажигания, который и принимают за показатель горючести $\kappa_r = q_{тз0}/q_n$. Можно предположить, что для древесных материалов κ_r соответствует условиям пламенного горения. Обоснованная аналогия для методики поиска κ_r может быть получена из анализа кинетики терморазложения древесины в изотермических внешних условиях. На кривых потери массы обнаруживаются два участка, различающихся между собой скоростью термораспада. Точка их пересечения соответствует количеству летучих продуктов, определяющих пламенное горение. Соответствующее значение потери массы обозначим P^1 .

На рисунке в координатах $q_n/m_n - P$ приведены экспериментальные данные, полученные при калориметрическом определении показателя горючести О-ДВП-Т. В широком интервале значений аргумента первоначально были получены пять точек. Эти точки на графике соединены прямыми, на пересечении которых лежит область вероятного нахождения κ_r , соответствующая P^1 . Три наибольших значения $q_{тз0}/q_n$, полученные из серии испытаний 10-ти об-

разцов, приведены ниже. Показатель горючести $k_r=0,43$, твердые О-ДВП-Т относятся к группе трудногорючих материалов.



Зависимость $P=f(q_n)$ для О-ДВП-Т

Результаты испытания твердых О-ДВП-Т методом калориметрии

| | | | |
|---|-------|-------|-------|
| Масса образца, г | 8,1 | 9,3 | 7,5 |
| Расход тепла электронагревателем, кДж | 41,3 | 46,18 | 41,3 |
| Расход тепла газовой горелкой, кДж | 10,38 | 12,84 | 10,38 |
| Суммарный тепловой импульс q_n , кДж | 51,68 | 59,02 | 51,68 |
| Потеря массы образцом $\Delta m/m_n$ | 0,49 | 0,56 | 0,50 |
| Тепловой эффект образца $q_{тэо}$, кДж | 19,1 | 25,88 | 20,8 |
| Отношение $q_{тэо}/q_n$ | 0,37 | 0,43 | 0,39 |

В работе [5] получена зависимость в виде

$$k_r = \frac{dP^1}{q_n/m_n},$$

где d — теплотворная способность горючей части материала. Откуда

$$d = \frac{k_r q_n}{P^1 m_n} = \frac{0,43 \cdot 59,02}{0,56 \cdot 9,3} = 4,87 \text{ кДж/г.}$$

Полученное значение в ~ 4 раза ниже теплоты сгорания древесных материалов. Поскольку у последних $P^1 \rightarrow 1$, то указанное различие при отнесении к единице массы возрастает.

Для объяснения снижения теплоты сгорания можно привлечь результаты исследования термораспада фосфорсодержащих древесных плит методом хроматографии [6]. Органическая часть продуктов пиролиза, фиксируемых на пирограммах, снижается в при-

сутствии антипирена в 2,5—3,0 раза, а количество разрешенных пиков — с 38 до 21. Причем последние за небольшим исключением идентичны продуктам пиролиза контрольных плит. Теплотворная способность этих продуктов также одинакова. Тогда теплота сгорания должна быть пропорциональна общему количеству органических продуктов пиролиза за вычетом теплотрат на испарение образующейся при пиролизе воды. Следовательно, теплота сгорания О-ДВП-Т должна быть, по крайней мере, в 2,5—3,0 раза ниже теплоты сгорания контрольных плит.

При оценке горючести, основанной на подобном пересчете, не нашли отражения внешние теплотраты ($q_{\text{вн}}$), необходимые для терморазложения и сжигания материала. При $\kappa_T=0,43$ тепловой эффект образца составляет менее половины от подводимого извне тепла источника зажигания. Это теоретически исключает самостоятельное горение в нормальных условиях.

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Огнезащитная обработка уменьшает теплоту сгорания древесноволокнистых плит как минимум в 4 раза, причем теплотраты на сжигание превосходят тепловой эффект образца. Последний по данным калориметрии составляет лишь 0,43 от источника зажигания, что делает невозможным самостоятельное горение О-ДВП.

2. Между горючестью и плотностью плит одинакового состава существует отрицательная корреляция. Геометрические размеры оказывают влияние на оценку горючести материала.

3. Антипирен КМ эффективен для древесины, древесноволокнистых плит, как содержащих фенолоформальдегидную смолу, так и без нее. О-ДВП-Т относятся к группе трудногорючих материалов, практически не распространяющих пламя по поверхности. О-ДВП-ДП относятся к материалам, медленно распространяющим пламя по своей поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 517491 СССР Антипирен и способ его приготовления. /Леонович А. А.— Заявл. 21.02.75 № 30-15 (2108036). Оpubл. 15.06.76.— Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1976, № 22.

2. А. с. 592594 СССР Антипирен. /Леонович А. А., Зданавичус Л. И., Горевой М. Р. и др.— Заявл. 09.06.76. № 29-15 (2370408) Оpubл. 15.02.78 — Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1978, № 6.

3. А. с. 491481 СССР Композиция для изготовления древесноволокнистых плит. /Леонович А. А. Мерсов Е. Д., Николаев А. Ф. и др.— Заявл. 17.07.74 № 30-15 (2043829). Оpubл. 15.10.75.— Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1975, № 42.

4. Правила классификации и постройки морских судов Регистра СССР.— Л., 1974.

5. Андрианов К. А., Киселев В. Ф., Дьяченко Б. И. и др. О совершенствовании метода испытания полимерных материалов на горючесть.— Пожарная защита судов, 1976, № 7.

6. Леонович А. А., Холькин Ю. И., Болтовский В. С. и др. Исследование термораспада фосфорсодержащих древесноволокнистых плит методом хроматографии.— Химия древесины, 1977, № 2.

УДК 674.812.001.2

Н. И. ЧУБОВ

(Воронежский лесотехнический институт)

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДП, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПРИ *vor*-ДАВЛЕНИИ

По ряду технических и экономических причин сплошная пропитка, например металлизация, не всегда является целесообразной и оправданной, рациональной из-за большого расхода дорогостоящих наполнителей, в частности сплавов металлов.

С целью минимизации расхода последних, снижения веса и стоимости получаемого материала нами разработаны технология изготовления и конструкция подшипников из ДП [1], модифицированной расплавами металлов с предварительным давлением, названным *vor*-давлением. В этом случае производится не полная, т. е. сплошная, пропитка по глубине [2,3], а поверхностная, т. е. частичная, выполняемая в сплошном или дискретном вариантах относительно поверхности детали.

Эффективность пропитки при *vor*-давлении, т. е. количество поглощенного наполнителя, зависит от сопротивления перемещению и свойств наполнителя, свойств пропитываемой древесины, внешних воздействий и т. д. и в общем виде определяется зависимостью

$$Q=f(P_1, P_2, W, П, П_0, q, \rho, t, S, \tau, \eta...), \quad (1)$$

где P_1 и P_2 — *vor*-давление и давление пропитки;

W — влажность исходной ДП;

$П$ и $П_0$ — начальная и остаточная пористости;

q и ρ — плотность наполнителя и древесины;

t — глубина (толщина) пропитки;

S — гипотетическая (активно-анатомическая) площадь поверхности пропитки при $t=const$;

τ — продолжительность пропитки;

η — вязкость наполнителя.

Из формулы (1) нетрудно понять, что технологические, физико-механические и экономические показатели полученного при *vor*-давлении композиционного древесного материала определяются комплексом названных и других факторов, а расход наполнителя в первую очередь зависит от $П$, $П_0$, t и S , т. е.

$$Q_v=f(П, П_0, t, S).$$